



TITLE:

光分解に依るメチル基に就いて

AUTHOR(S):

大杉, 治郎

CITATION:

大杉, 治郎. 光分解に依るメチル基に就いて. 物理化学の進歩 1944, 18(1): 1-14

ISSUE DATE:

1944-01

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46374>

RIGHT:

紹 介

光分解に依るメチル基に就いて

大 杉 治 郎*

緒 言

[I] 沃化メチル

- a) スペクトルよりの考察
- b) 光分解の初期過程
- c) 二次反応
- d) 酸化窒素との反応
- e) 酸素との反応

[I] チメチル水銀

- a) スペクトルよりの考察
- b) 光分解の初期過程
- c) 二次反応
- d) 酸化窒素との反応
- e) 酸素との反応

緒 言

最も適當と思はれる Wieland¹⁾ の定義に依れば“遊離基とは加成的な性質を有する異常原子價のものであつて電荷を有せず遊離のイオンではない”と言ひ表はされてゐる。遊離基は古くより有機反應に於て概念的には考へられてゐたが、存在の實證されたのは1900年 Gomberg に依る triphenylmethyl が最初である。メチル基は1929年 Paneth & Hofeditz²⁾ に依り熱分解の場合に初めて實證され、光分解に依る生成が實證せられたのは1934年 Pearson³⁾ に依るのである。

有機反應に於ける連鎖の役目を遊離基がなすといふこと²⁾は種々な場合に考へられてゐて遊離基の反應性とでも言ふべきものを知ることは興味あることと思はれる。而してこれを光化學的に研究することは複雑な副反應を伴ふこともなく機構を知るのに役目つと思はれる**。

光分解に依つてメチル基***を生成するものはそのハロゲン化物、金屬化合物、最近ではアゾメタンなどがある。こゝにその中代表的な沃化メチル****、チメチル水銀について基本的な事柄を紹介する。

[I] 沃化メチル

a) スペクトルよりの考察

沃化メチルの吸収スペクトルは多くの研究者に依り調べられてゐるが、Porret & Goodeve⁴⁾, Herzberg & Scheibe⁵⁾ に依ると第一圖の如くである。彼等に依ると夫々 38800 cm^{-1} 及び 39400 cm^{-1} に連続スペクトルの吸光係数の極大がある。その長波長端は Shade してゐる¹⁾ために測定値は一致してゐないが 30000 cm^{-1} 附近に存在し、C-I bond のエネルギーに相當する。

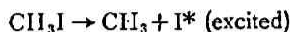
* 京都帝國大學理學部化學教室。

** 熱反應と光化學反應と機構を異にする場合がないではない。

*** Paneth & Lautsch³⁾ に依ればプロピル又はブチル基以上の大きな遊離基は直ちにメチル、エチル基などに分解するのではないかと考へられてゐる。

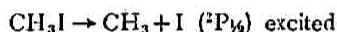
**** ハロゲン化物中實際に實驗されてゐるのは量子收率の點から沃化物が主である。

Herzberg & Scheibe に依ると光分解の生成物は多くの場合励起状態のものを含むことからこの連続スペクトルは



なる分解に依ると言ひ、Porret & Goodeve も分解が $\text{CH}_2 + \text{HI}$ の如く起ることは量子収率の低いことから正しいと考へられず、分解に依りメチル基と正常なヨ素原子になると述べてゐる。しかしメチル基又はヨ素原子のいずれが励起されてゐるか或は共に正常な状態にあるか正確には断定出来ない。

不連続帯についてはこれは一般に沃化物に共通に見られるもので 2 つの帯の距離は 7600 cm^{-1} でヨ素原子を正常な $^2\text{P}_{3/2}$ 状態より $^2\text{P}_{1/2}$ 状態に励起するエネルギーに相當してゐる。即ち Porret & Goodeve⁵⁾ に依るとこれらの帯は



に對應するものである。

この他第一圖には表はされてゐないが Price⁶⁾ に依ると 1650 \AA 以下に機解離 (Predissociation) があると言ふ。

以上の如くスペクトルに依る研究は明かに沃化メチルが光分解に依り遊離のメチル基を生ずることを示してゐる。

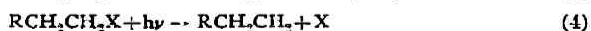
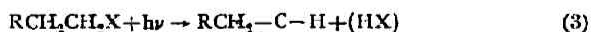
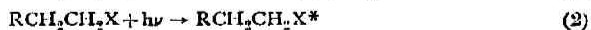
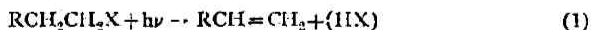
b) 光分解の初期過程

沃化メチルの光分解に於ける初期過程 (Primary process) としては次ぎの如きものが考へられる。



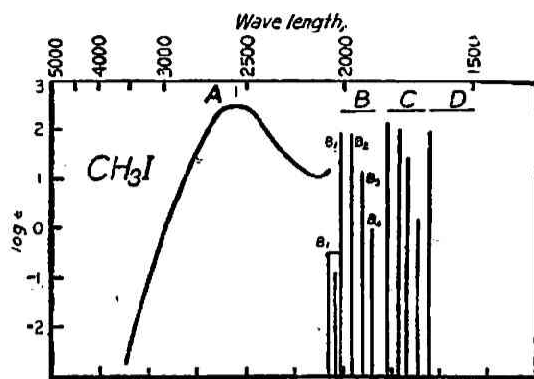
前述の如く吸収スペクトルに依る考察よりは (1) なる過程が正しいと考へられるが、化學

** 沃化アルキルの初期現象としては次ぎの過程が知られてゐる。



而して沃化メチルの場合には (1) と (3) が同一となつて上の 3 つの過程になる。

(Rollefson & Burton; *Photochemistry and the mechanism of chemical reaction*. Page 206).



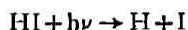
第一圖

的にもそれが確かめられてゐる。

もし遊離基が生成したとすればそれは odd electron を有し, G. N. Lewis に依つて示された如く常磁性であると考へられる。メチル基の如く濃度が小なるものは直接透磁率を測ることは出来ないが常磁性物質が水素のオルト・パラ變換を觸媒的に促進することを利用すれば遊離基の生成の如何を知ることが出来る。West⁷⁾ は $O/P=1/1$ なる變換されたる水素の存在の下で沃化メチルに光 (2537 Å) を照射するとその熱傳導度 (比熱に比例する) が生成物に依つて豫想されるより以上に變化することを實驗に依り確かめてゐる。これは遊離基の生成により水素が $O/P=3/1$ なる平衡状態に變換されたためとして説明される。

次に T. Iredale 及び D. Stephane⁸⁾ は沃化メチルと沃化水素の混合ガスに光 (2600 Å) を照射して反應させた結果より初期現象を論じてゐる。

沃化水素は 3200 Å より短き光により



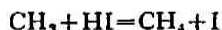
なる初期過程が起り沃化水素のみの場合の量子收率は 2 なることが知られてゐる⁹⁾。

第 一 表

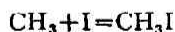
HI (mm Hg)	CH ₃ I (mm Hg)	HI (%)	量子收率
175	25	88	1.9
100	100	50	2.3
88	88	50	1.98
80	120	40	2.1
46	58	44	2.04
20	180	10	0.8
12	190	6	0.6
0	190	0	<0.1

(温度 17°C~20°C)

沃化メチルの光分解の初期現象が (1) なる機構に依るとするとそれ自身の量子收率が非常に小なることはその逆反應の起り易いことに依り説明される (後述) しかるに沃化水素を加へた場合には第一表に見る如く 40 % 以上の沃化水素を含む場合には量子收率は約 2 となつてゐる。従つてこれは他に起り得べき多くの反應¹⁰⁾ に比して



なる二分子反應が速かなることに依り説明される。沃化水素が 40 % 以下の場合には



なる反應が比較的重要になつて來て量子收率が減少すると考へられる。

もし沃化メチルの初期過程が (2) の機構に依るとすると



なる反應の衝突有效率が大きであると考へねばならない。而してこの反應は勵起状態の沃化メチルが脱活性される前に起らなければならない。故に沃化水素の濃度が減少して脱活性され

る確率が大きくなるならば量子収率は次第に減少すべきである。第一表に見るごとく 40% 以上に於て大體 2 なる値を得てゐることは (2) なる過程の不適當なることを示してゐる。

又もし (3) なる機構に依るとすると沃化水素を加へても沃化メチルの光分解に依る部分の量子収率を變化させないだらうと思はれる。そして沃化メチルのみの場合の量子収率の低いことは (3) の逆反應が非常に起り易いことに依り説明されるから、もし沃化水素が 50% の光を吸収したとするとそのときの量子収率は最大でも 1 となつて第一表に見る實驗結果に合はないことになる。

上述の結果より沃化メチルの光分解の初期過程は (1) なる機構が正しいと考へられる。

c) 二次反應

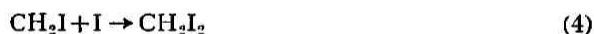
沃化メチルの光分解反應は J. R. Bates & R. Spence¹¹⁾ に依つて研究されてゐるが、より確かと思はれる W. West & L. Schlessinger¹²⁾ の定量的研究に依れば生成物* は第二表に見る如

第二表 CH_3I の光分解 ($T=25^\circ\text{C}$, $P=300\text{ mm}$)

	CH_4 (%)	C_2H_4 (%)	C_2H_6 (%)	I (g. atom $\times 10^5$)	CH_2I_2 (g. moles $\times 10^5$)
1	79.5	11.3	9.6	6.2	僅少
2	78.8	9.5	11.6		+
3	89.5	5.8	4.1	5.14	5.59
4 ^{a)}	27.8	18.4	54.3	0	0

a) 銀薄膜の存在においての實驗, 分解速度は 40 倍に増す。

くである。この場合量子収率は 0.002~0.003 である。前述の (1) なる初期過程につゞく二次反應として



量子収率の小なることは (2) の反應が非常に速かなことを示し、僅かのメチル基が (3), (4),

* Spence & Wild¹³⁾ は生成物として 1000 光量子が吸収されて 60 分子の沃化メチルが分解してメタン 32 分子, 沃素 16 原子 (8 分子), 多沃化物 (CH_2I_2 ?) 少量, エタン 3 分子を得てゐる。

** Hinshelwood¹⁴⁾ は活性分子の生命と衝突間の時間の比より考へて (9) なる反應は 2 分子衝突に依り結合し得ると述べてゐる。

(5) に依り生成物の主なるものになる。(3) には 10 Kcal 程の賦活エネルギーを要するので沃素原子の濃度小なるにも拘らず (2) が速かになる。而して温度が昇ると (3) が起り易くなるので量子収率も増すことになる。

反應 (2) 及び (9) は 2 分子衝突で起り得るが Bawn¹⁵⁾ が Eyring 一派の理論に依り計算した結果に依ると

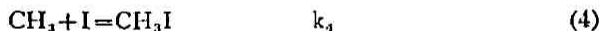
	温度	平衡恒數	立體因子
$\text{CH}_3 + \text{I} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{I}$	600	1.9×10^{-11}	1
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$	1500	7.43×10^{-3}	$10^{-4} \sim 10^{-5}$

故に (2) が速かなることが判る。

第二表 a) に見るごとく銀薄膜のあるときは速度が 40 倍になるのはメチル基よりも沃素原子が銀に結合する傾向が非常に大である¹⁶⁾ので沃素原子の濃度が減少して (2) の反應が起り難くなり、メチル基の濃度が増加しその濃度の 1 乗に比例する (3) に依るメタンより 2 乗に比例する (9) のエタンが多く生成されることになる。

d) 酸化窒素との反應

酸化窒素は連鎖を含む反應の抑制剤として用ひられるが沃化メチルの場合には初期變化の逆反應を抑へて量子収率を増加する(約 1.6 となる)と考へられる。沃化メチルの壓力を一定にして酸化窒素の壓力を變化させて動力學的に行つた T. Iredale¹⁷⁾ の實驗に依ると次ぎの如くである。



その他に $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{I} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{I}$ も起り得るが、前述の理由で衝突有効率が小で除外し得る。これらの式より

$$\begin{aligned} \frac{d \frac{1}{2} \text{I}_2}{dt} &= I_{\text{abs}} \frac{k_2(\text{NO})}{k_3(\text{I}_2) + k_4(\text{I}) + k_2(\text{NO})} \\ &= I_{\text{abs}} \frac{(\text{NO})}{k_3/k_2(\text{I}_2) + k_4/k_2(\text{I}) + (\text{NO})} \end{aligned}$$

實驗より考へると $k_3/k_2(\text{I}_2) + k_4/k_2(\text{I})$ は一定と見做されるので $[(\text{I}_2)$ は沃素の蒸氣壓と考へる]

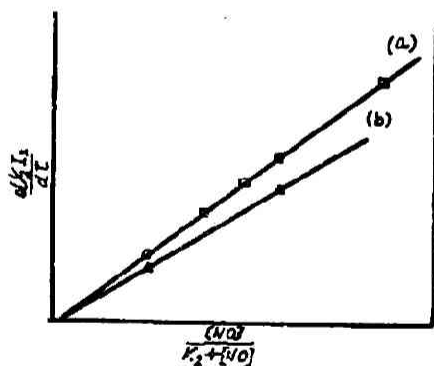
$$\frac{d \frac{1}{2} \text{I}_2}{dt} = k_1 \frac{(\text{NO})}{k_2 + (\text{NO})}$$

となる。夫々の値は第三表に見るとき結果を得る。但し k_2 の値は近似法に依り計算してゐる。これを圖で示すと第二圖の如くなり、よく直線關係が成立する。

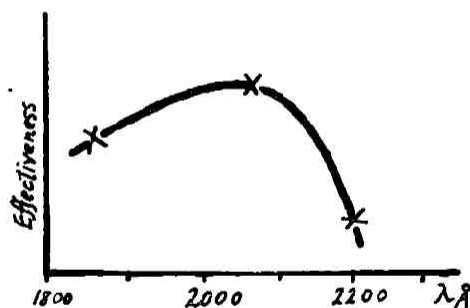
第 三 表

	CH ₃ I (mm)	NO (mm)	$\frac{d \frac{1}{2} I_2}{dt} \times 10^3$	$\frac{(\text{NO})}{k_2 + (\text{NO})}$
(A) T = 19° ~ 20°C [k ₂ = 9]				
a)	86	54	6.25	0.857
	86	13	4.36	0.592
	85	9	3.74	0.500
	86	6	2.92	0.400
	85	3	1.80	0.250
	85	1	0.417	0.100
b)	35	13	3.54	0.592
	35	3	1.50	0.250
(B) T = 15°C [k ₂ = 15]				
	50	27	12.05	0.645
	50	10	8.78	0.400
	51	3	3.56	0.163

第三表の (A) と (B) を比べると (B) は (A) より光度は強いが温度は低くなつて居る。故に (B) の方が酸素分子の濃度は小であるが k_2 は大になつて来る。即 $k_3/k_2(I_2) + k_4/k_2(I)$ の後の項が主要なもので逆反応の速度を決定するものは酸素原子の濃度である。このことは第二表 a) の結果をよく説明する。



第 二 圖



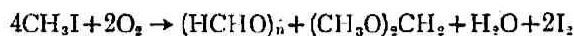
第 三 圖

e) 酸素との反応^{(18) (11)}

炭化水素などの有機化合物の酸化に関する研究の難點は比較的高温を必要とするために多くの不完全な副反応が起ることである。このために本質的なものが判然とせず反応の機構を知ることが困難になる。

ハロゲン化アルキルの光化学的酸化は 0°C で起り遊離アルキルの酸化に関する基礎的な知識を與へ得ると思はれる。

沃化メチルの光分解は酸素が加はると速度が100倍も速かになり、反応生成物を分析すると次の化學式で示される。



このときの量子収率は2.3である。

第四表 CH_3I の濃度と速度

CH_3I (mm)	O_2 (mm)	$\frac{dx}{dt}$
29.1	100.2	2.95
59.7	100.2	3.70
79.2	101.6	4.20
99.5	107.4	4.03

活化メチルの濃度に依る反応速度の変化は第四表の如くでこれを式で示すと次の如くである。

$$\frac{dx}{dt} \sim I_{\text{abs}} = I_0(1 - e^{-0.047(\text{CH}_3\text{I})})$$

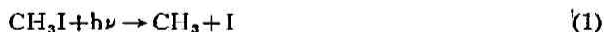
次に活化メチルの濃度を一定にし酸素の壓力を増加すると速度は急に増大し極大に達した後、酸素の壓力に無関係になる。即第五表に見る如くである。式で示すと

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(1 - e^{-0.047(\text{CH}_3\text{I})}) [\text{O}_2]}{12.3 + [\text{O}_2]}$$

第五表 O_2 の濃度と速度

CH_3I (mm)	O_2 (mm)	$\frac{dx}{dt}$	K
15.0	10.1	1.25	5.46
15.5	50.7	1.51	3.63
40.1	10.4	1.60	4.11
40.0	19.6	2.65	5.07
41.8	31.3	2.80	4.53
61.6	5.3	1.29	4.53
60.5	50.3	3.89	5.14
59.7	409.1	4.26	4.67

酸素を加へると反応速度が100倍も速くなることから、三分子反応や賦活エネルギーを多く要する反応はその機構から除外し得る。かくすると光分解には次の如きものを考へればよい。



メチル基の酸化は次の如くなる。

* (3) なる反応が第三體を要するか否か、研究者に依り異なるがこゝには原報告に従つて置く。

(7) (8) なる反応は實驗的に置かれてゐる。



上の機構より

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{I}]}{dt} = \frac{2k_1 I_0 (1 - e^{-\alpha(\text{CH}_3\text{I})}) [\text{O}_2]}{k_2/k_5 [\text{I}_2] + [\text{O}_2]}$$

$[\text{I}_2]$ を酸素の蒸気圧と考へると

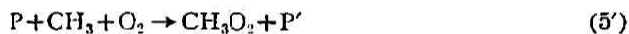
$$[\text{I}_2] = 0.03 \text{ mm at } 0^\circ\text{C}$$

実験より得たる前式と比べると

$$12.3 = \frac{k_2}{k_5} [\text{I}_2] \quad \therefore \quad \frac{k_2}{k_5} = 410$$

となる。

又一方メチル基と酸素の衝突有効率の割合低いことから第三体の介在も考へられ、炭化水素の酸化の機構として可成支持されてゐる過酸化物生成を含む機構も考へられる。これに依ると



但 P は全圧を表はす項とする。

これより速度式を導くと

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{I}]}{dt} = \frac{2 \cdot k_1 I_0 (1 - e^{-\alpha(\text{CH}_3\text{I})}) [\text{O}_2]}{k_2' [\text{I}_2]/k_5' [\text{P}] + [\text{O}_2]}$$

故に $[\text{O}_2]$ の小なるとき全圧 P が増すと速度は増大することになる。而してこの機構の當否を検するために $[\text{CH}_3\text{I}] = 50 \text{ mm}$, $[\text{O}_2] = 10 \text{ mm}$ に第三体として窒素 40 mm を加へないときと加へたときの速度を比べると上式に依れば 1:2.35 となり、実験に依ると 1:0.9 となつて過酸化物を含む機構は不適當となる。従つて水酸基 (OH) を含む機構が適當と思はれる。

次にこれらの過程の相對的な確率を考へる。

$$\frac{k_2}{k_5} = \frac{\nu_2 a_2}{\nu_5 a_5} e^{\frac{Q_5 - Q_2}{RT}}$$

ν_2 : CH_3 と I_2 との毎秒の衝突數

ν_5 : CH_3 と O_2 ”

a_2, a_5 : 恒數 (立體因子を含む)

Q_2, Q_5 : 活性化熱

* OH と CH_3 又は I との第三体を介しての反應は割合少く無視出来る。又 I_2 或は O_2 と OH との反應は熱的に起り得ないので OH は (6) の如く反應すると考へられる。

近似的に $a_2 = a_5$ とし CH_3 はメタンと同じ半径を有するとすると氣體運動論より

$$\frac{\nu_2}{\nu_5} = \frac{1}{0.9}$$

$$\therefore e^{\frac{Q_5 - Q_2}{RT}} = 0.9 \times \frac{k_2}{k_5} = 369$$

$$\therefore Q_5 - Q_2 = 3210 \text{ cal}$$

故にメチル基と酸素との反応は 80 cal の發熱であるが活性化熱は 3000 cal より小ではないといふことになる。

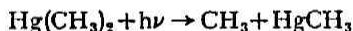
〔II〕 チメチル水銀

a) スペクトルよりの考察

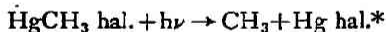
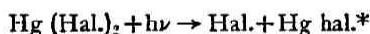
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ の吸収スペクトルには A. Terenin & N. Preleshaeva¹⁹⁾ に依れば 2200 Å より 1950 Å にわたる朦朧帯 (diffuse band)* があり、短波長端はぼやけてゐる。即ち朦朧帯解離である。長波長部の帯頭附近には僅かの構造 (structure) を示してゐる。これらの帯の距り (spacing) は 350 cm^{-1} である。この朦朧帯は明かに正常電子状態の最低振動準位から勵起電子状態の振動準位への轉移に依るものである。

温度が -50°C 以上になると連続吸収スペクトル**が現はれる。その短波長側は上記の帯に重なり長波長端は常温で蒸氣壓の最も大なとき 2800 Å で 100 Kcal に相當する。そしてこの連続スペクトルは極大を示さない。

連続スペクトルの長波長端が 100 Kcal であることから考へて、このエネルギーは C-H bond を切るには不足であるから連続スペクトルは次の初期過程に依るものと考へられる。



Terenin²⁰⁾ は



但 hal. はハロゲン、* は勵起状態を示す。

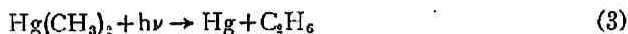
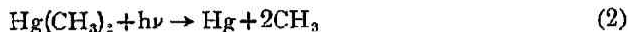
上の二つの吸収スペクトルを比較考察して Hg-C bond のエネルギーを 60 Kcal としてゐる。而して残りの 40 Kcal に相當するエネルギーを CH_3 又は HgCH_3 が有するといふことは観測せられないので CH_3 も HgCH_3 も正常な状態にあり 40 Kcal のエネルギーは飛行エネルギーになると考へてゐる。

b) 光分解の初期過程

$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ の光分解の初期過程としては

* 測定値は人に依り異なり Terenin²⁰⁾ に依れば $2100 \text{ Å} \sim 1970 \text{ Å}$ で Spacing は 350 cm^{-1} であるが、又 Asundi, Rao & Samuel²¹⁾ に依れば $2220 \text{ Å} \sim 2270 \text{ Å}$ で Spacing は 500 cm^{-1} である。

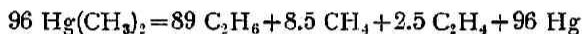
** 連続スペクトルも人に依り異なり、大體 2600 Å 以下に存し、吸収の極大は 2040 Å となつてゐるものもある²²⁾。



が考へられる。この内初期過程としては以下 (1) HgCH_3 は直ちに分解して CH_3 と Hg になると考へられるが一が適當であることは c) d) e) に於て述べることより判るのであるが、光分解に依り CH_3 基の生成することを Terenin & Preleshajeva²³⁾ は直接に證してゐる。彼等は Paneth 等の方法と同様に遊離基による金属 (Sb) の層の消失速度を光源にフィルターを併用して測定し光源の有効率を調べた。それに依ると第三圖の如くである。即ち有効率の最大は $2100 \text{ \AA} \sim 2000 \text{ \AA}$ にあり、長波長の限界は 2200 \AA 附近にある。この範囲は正確に $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ の朦朧帯にあたるところで、機解離に依りメチル基の生することが確證される。

c) 二次反應

$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ の蒸氣に 2537 \AA の波長の光をあて生成物をガス分析すると第六表*の如くである。これを式で示すと



即 93% は分解してエタンになる。

第六表 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ の光分解生成物(%)

	CH_4	C_2H_6	C_2H_4
	10	88	2
	7	88	5
	7	90	3
	10	90	0
平均	8.5	89	2.5

量子収率は實驗誤差の範囲で 1 である。Linnett & Thompson²⁴⁾ は上の結果より初期過程としては前節 (b) の反應 (3) が起り一部分が反應 (1) 又は (2) に依り遊離基を生成してエタン以外の炭化水素を生ずると考へてゐた。しかし果して遊離基に依る連鎖は少くないと考へて良いのであらうか。この點につき Thompson & Linnett²⁵⁾ は高温に於ける $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ の光分解を研究し第七表の如き結果を得てゐる。即ち温度が上昇すると量子収率は増して来る。こ

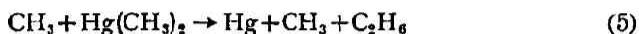
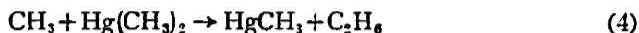
第七表 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ の光分解(高温に於ける)

初めの壓力 (mm)	初めその温度 T (Abs)	加熱後の壓力 (mm)	加熱後の温度 T (Abs)	$\frac{\text{g. mols}}{\text{Hg}(\text{CH}_3)_2}$ $\text{decomp.} \times 10^5$	$\frac{\text{g. mol}}{\text{光子}} \times 10^5$	量子収率
15.2	290	20.4	389	2.42	1.39	1.74
15.4	290.5	21.2	400	2.32	1.49	1.56
13.5	290	21.5	462	2.56	1.16	2.21
13.65	286	21.15	422	2.43	1.28	1.90

れは連鎖が廣がるのに好都合な條件になつた爲と考へられる。このことから遊離基の連鎖は

* 後述の第八表の結果とは少し異なる。

起つてゐることが判る。即初期過程にはメチル基の生成が含まれてゐる。而して Terrenin³⁰⁾ の與へた如く Hg-C bond を 60 Kcal とすると前節 b) の (2) の過程は光量子に依つて與へられるより以上のエネルギーを要するから起り得ない。故に初期過程として (1) が適當となり、それに續く二次反應として



を考へれば最も良く實驗結果が説明される。(3), (4), (5) は連鎖を傳へる過程であるが常溫における實驗結果で量子收率が 1 なることよりこれらの反應は大なる活性化エネルギーを要すると考へねばならぬ。そして (1) (2) 及び (6) 又は (1) (6) (7) 及び (8) が結びついて起れば量子收率は 1 になる。溫度が高くなると (3) (4) (5) に必要な活性化エネルギーが得易くなるから連鎖が廣がつて收率は 1 より大になる*。

今假定的に (3) (4) (5) に對する最低の活性化エネルギーを求めてみる。

實驗に依ると 1 c.c. に $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ が 3.4×10^{17} 分子あるとき毎秒 1 c.c. につき 5×10^{13} 光量子吸收される。故に (1) なる初期現象に依り CH_3 又は HgCH_3 が毎秒 1 c.c. に 10×10^{13} 生成する。定常状態ではこれは消失する遊離基の數に等しい。而して (6) (7) (8) なる過程は活性化エネルギーを 0 とし、 CH_3 及び HgCH_3 なる基の平均半徑を 5×10^{-8} cm とし、平均速度 (Root mean square velocity) を $u = 5 \times 10^4$ cm/sec とすると一對の基が毎秒 1 c.c. に衝突する數は

$$\begin{aligned} \sqrt{2} \pi u a^2 n^2 & \quad n: 1 \text{ c.c. に於ける遊離基の濃度} \\ = 10 \times 10^{13} & \quad a: \text{平均半徑} \end{aligned}$$

$$\text{となり} \quad n = 4.2 \times 10^{11} \text{ radicals/c.c.}$$

故に遊離基同志が衝突する確率は $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ が 3.4×10^{17} 分子あるから 10^{-6} である。量子收率が 1 なることより考へて遊離基と $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ との反應 (3) (4) (5) は 10^6 回の衝突中 1 回位が有效であることになる。計算によればこの確率を 10^6 中 1 回とすると量子收率は 1 となるから常溫に於ける (3) (4) (5) の活性化エネルギーは

$$10^{-6} = e^{-E/RT} = e^{-E/590}$$

$$E = 10,700 \text{ cal}$$

即ち少くとも 10,700 cal となる。

又高溫に於ける $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ の 1 c.c. の分子數を C_1 とし、上と同様に計算した定常状態に

* Cunningham & Taylor²⁶⁾ も同様な機構を考へてゐる。

於ける遊離の数を C_2 とし、量子収率を $(1+x)$ とすると

$$\frac{C_2}{C_1} \times x = e^{-E/RT}$$

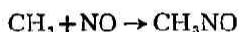
なる關係に依り収率の増加と活性化エネルギーの減少の關係が判る。

d) 酸化窒素との反應

僅かでも酸化窒素が存在すると有機化合物の分解を抑制することは Hinshelwood その他に依り認められ、恐らく生成するアルキル基と酸化窒素が作用して連鎖を切るためであると考へられてゐる。故に酸化窒素の存在に於ける $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ の分解を調べれば遊離基が生成するか否かを知ることが出来る。

Thompson & Linnett²⁵⁾ に依ると $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ に NO を混じて光 (2537 Å)* を當てると壓力の減少が起りある時間經過すると $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ が残つてゐて分解は起つて居ても壓力の變化は起らなくなる。この壓力が減少してゐる時に於ける量子収率は誤差の範圍で 1 である。このことは初期過程の量子収率は本當に 1 であつて生成されたメチル基とのみ酸化窒素が反應するのであると考へれば理解される。

もし酸化窒素とメチル基が反應して固體狀の生成物— isomer は formaldoxime CH_2NOH (solid)— が出来るるとすると NO と $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ との消失する分子數の比を定めることが出来る。この比は約 2 になる。故にメチル基 1 つと NO 1 つが反應して



となると考へられる。

高温に於ては生成物も分解して複雑になるので光化學的研究は困難になる。

e) 水素との反應

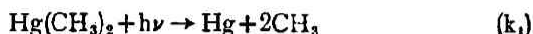
Cunningham & Taylor²⁶⁾ は第八表に示す如き結果を得てゐる。即水素の存しないときは 160°C 以下ではメタンは生成しないが水素があると溫度が低くとも出来る。このことよりメ

第八表 H_2 (200 mm) の存在に於ける $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ (40 mm) の光分解

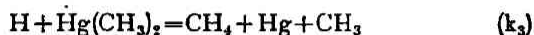
T °C	t (min.)	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ decomp. (mm)	CH_4 (mm)	C_2H_6 (mm)	CH_4 (per min.)	C_2H_6 (per min.)
50	30	13.8	4.0	10.4	0.13	0.35
50	60	23.2	6.8	19.5	0.11	0.33
90	60	33.4	10.8	30.2	0.18	0.50
250	6	11.1	12.1	4.1	2.02	0.70
300	3	10.1	12.4	3.2	4.13	1.07
H_2 の存在しない場合						
50	60	20.4	—	19.7	—	0.35
90	60	23.2	—	24.6	—	0.41
160	30	20.1	0.1	20.8	—	0.69
250	6	6.4	0.6	6.2	—	1.03

* NO はこの波長の光は吸収しない。

タンを生ずる過程の活性化エネルギーの大なることが判る。エタンを生成する速度は水素の有無に拘らず一定である。故にメタン及びエタンを生成する過程は全く無関係に進むと考へられる。水素の存在ではメタンを多く生ずることより初期過程としては前述の (1) が適當と考へられるが $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ の生命は短いと考へられるから



を初期過程と考へてよい。水素が存在すると



なる二次反應が起り連鎖の切れるのは



に依る。

光化學的定常狀態に對しては

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = k_1 I_{\text{abs}} - k_2 [\text{CH}_3] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Hg}(\text{CH}_3)_2] - k_4 [\text{CH}_3]^2$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_2 [\text{CH}_3] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}] [\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$$

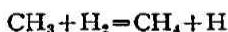
$$\therefore k_1 I_{\text{abs}} = k_4 [\text{CH}_3]^2$$

$$[\text{CH}_3] = (k_1 I_{\text{abs}} / k_4)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} &= k_2 [\text{CH}_3] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Hg}(\text{CH}_3)_2] \\ &= 2k_2 [\text{CH}_3] [\text{H}_2] = 2k_2 (k_1 I_{\text{abs}} / k_4)^{1/2} [\text{H}_2] \end{aligned}$$

故に I_{abs} を一定にするとメタン生成速度は $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ の壓力に無関係になるがこれは實驗結果によく合ふ。

第八表に示されたメタン及びエタンの生成速度の對數を $1/T$ に對してグラフに畫くと直線關係が得られ、その傾斜より活性化エネルギーを考察して



なる反應の活性化エネルギーを $9 \pm 2 \text{ Kcal}$ と得てゐる。この値は他の研究者の得た値と大體一致してゐる。

× × × × ×

以上メチル基について述べたがその理論的な研究は少くその平均生命が 10^{-3} sec 位なる^{27) 28)} ことや構造が平面的なること³¹⁾ などが考へられてゐる。

メチル基と有機物との反應については本誌に仲田氏³²⁾ が紹介されてゐるので總て省略した。又上述と同様な事柄を H. S. Taylor が Hydrocarbon free radicals in photoprocesses³³⁾ に述べてゐるので参照されれば幸と思ふ。

文 献

- 1) Wieland, *Ber.*, 48, 1098 (1915).
- 2) Porret & Goodeve, *Trans. Farad. Soc.*, 33, 690 (1937).
- 3) Herzberg & Scheibe, *Z. physik. Chem.*, 7, 390 (1930).
- 4) Hukumoto, *Phys. Rev.*, 42, 313 (1932); *J. chem. phys.*, 3, 164 (1935).
- 5) Porret & Goodeve, *Proc. Roy. Soc.*, 165 31 (1938).
- 6) Price, *Phys. Rev.*, 47, 419 (1935).
- 7) W. West, *J. Am. chem. Soc.*, 57, 1931 (1935).
- 8) T. Iredale and D. Stephane, *Trans. Farad. Soc.*, 33, 800 (1937).
- 9) Rollefson & Burton, *Photochem. and Mech. of Chem. Reaction*, P 190.
- 10) Chadwell & Titani, *J. Amer. chem. Soc.*, 55, 1363 (1933).
- 11) J. R. Bates & R. Spence, *J. Am. chem. Soc.*, 53 1689 (1931).
- 12) W. West & L. Schlessinger, *J. Am. chem. Soc.*, 60, 961 (1938).
- 13) Spence & Wild, *Proc. Leeds. phil. Lit. Soc.*, 3, 141 (1936).
- 14) Hinshelwood, *Trans. Farad. Soc.*, 34, 108 (1938).
- 15) Bawn, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 1536 (1935); 32, 173 (1936).
- 16) Paneth & Lautsch, *Ber.*, 64B, 2408 (1931).
- 17) T. Iredale, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 458 (1939).
- 18) J. R. Bates & R. Spence, *Trans. Farad. Soc.*, 27, 468 (1931).
- 19) A. Terrenin & Preleshaeva, *Acta physico chemica. U.R.S.S.*, 1, 759 (1935).
- 20) Terrenin, *J. chem. phys.*, 2, 441 (1934).
- 21) Asundi, Rao & Samuel, *Proc. Ind. Sci.*, 1, 542 (1935).
- 22) Cf. Rollefson & Burton, *Photochem.*, P 246, Table 17.
- 23) Terenin & Preleshaeva, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 1483 (1935).
- 24) J. W. Linnett & H. W. Thompson, *Trans. Farad. Soc.*, 33, 501 (1937).
- 25) H. W. Thompson & J. W. Linnett, *Trans. Farad. Soc.*, 33, 874 (1937).
- 26) J. P. Cunningham & H. S. Taylor, *J. chem. phys.*, 6, 359 (1938).
- 27) Paneth & Hofeditz, *Ber.*, 62, 1335 (1929).
- 28) Pearson, *J. C. S.*, 1718 (1934).
- 29) F. O. Rice, *Chem. Rev.*, 17, 53 (1935).
- 30) Paneth & Lautsch, *Ber.*, 64, 2702 (1931).
- 31) Penny, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 734 (1935).
- 32) 仲田, 本誌. 16, 4 輯 117 頁
- 33) H. S. Taylor, *J. phys. chem.*, 42, 763 (1938).